

49. Anion-selective membrane electrodes based on metalloporphyrins: The influence of lipophilic anionic and cationic sites on potentiometric selectivity / E. Bakker, E. Malinowska, R. D. Schiller, M. E. Meyerhoff // *Talanta*. – 1994. – Vol. 41, № 6. – P. 881–890.
50. Response mechanism of anion-selective electrodes based on mercury organic compounds as ionophores / M. Rothmaier, U. Schaller, W. E. Morf, E. Pretsch // *Anal. Chim. Acta*. – 1996. – Vol. 327, № 1. – P. 17–28
51. Смирнова О. А. Твердофазный сенсор для экологического мониторинга водных сред / О. А. Смирнова // Экологизация подготовки специалистов в вузе. Утилизация и переработка отходов : сб. науч. тр. – Саратов : СГТУ, 2001. – С. 92–93.
52. Бурахта В. А. Электрохимические сенсоры на основе полупроводниковых материалов в анализе объектов окружающей среды : дис. ... д-ра. хим. наук : 02.00.02 / Бурахта В. А. – Уралск, 2001. – 324 с.
53. Бликова Ю. Н. Новые фталоцианаты металлов: синтез, исследование и аналитическое применение : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02, 02.00.03 / Бликова Ю. Н. – М., 2001. – 180 с.
54. Камман К. Работа с ионселективными электродами / К. Камман. – М. : Мир, 1980. 283 с.
55. Егоров В. М. Ионные жидкости для экстракции и создания химических сенсоров : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Егоров В. М. – М., 2008. – 190 с.

Трохименко Анна, Запорожец Ольга, Сухан Василий. Определение тиоцианата в физиологических жидкостях и объектах окружающей среды электрохимическими сенсорами. Осуществлен критический обзор аналитических методик по определению тиоцианата в физиологических жидкостях и объектах окружающей среды с использованием электрохимических сенсоров. Показано, что за последние 10 лет при разработке сенсоров на тиоцианат изучались ионофоры на основе органометаллических соединений, характеризующихся высоким сродством с аналитом. Проанализирована реальная селективность (антигофмейстерская), проявляющаяся за счет химического металл-лигандного взаимодействия аниона с ионофором, где лиганд – аналит, а металл – часть молекулы-гостя. Обсуждаются преимущества и ограничения применения ион-селективных электродов для определения тиоцианата с разными ионофорами и перспективы их дальнейшей разработки.

Ключевые слова: тиоцианат, физиологические жидкости, объекты окружающей среды, электрохимические сенсоры, ион-селективные электроды.

Troshimenko Anna, Zaporozhets Olga, Sukhan Vasil. Determination of Thiocyanate in Physiological Fluids and Environmental Samples with Electrochemical Sensors. Conducted a critical review of analytical methods for the determination of thiocyanate in physiological fluids and environmental samples using electrochemical sensors. Shows that over the last 10 years in the development of sensors for thiocyanate studied ionophores based on organometallic compounds with a high affinity for the analyte. Analyze the real selectivity (anti-Hofmeister), manifested by the chemical interaction of metal-ligand anion with ionophore, where the ligand is the analyte, and the metal part of the guest molecules. The advantages and limitations of the use of ion-selective electrodes for the determination of thiocyanate with different ionophores and prospects for their further development.

Key words: thiocyanate, physiological fluids, environmental samples, electrochemical sensors, ion-selective electrodes.

Київський національний університет
імені Тараса Шевченка

Стаття надійшла до редколегії
22.03.2013 р.

УДК 543.422.3:543.554

**Жолт Кормош
Тетяна Савчук
Світлана Корольчук
Ярослав Базель**

Сенсор для визначення харчової добавки Е-917

Досліджено умови утворення та властивості іонних асоціатів трийодиду з барвником. Установлено склад і властивості іонного асоціату, виготовлено лабораторні зразки сенсорів різного складу. Створено лабораторні зразки мембранних потенціометричних сенсорів для визначення харчової добавки Е-917. Створено пластифіко-

ваний трийодидний сенсор, що містить як електродоактивну речовину іонний асоціат акридинового оранжевого трийодиду. Робочий інтервал рН трийодидного сенсора становить рН 2–12. Інтервал лінійності електродної функції – $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна – 53 мВ/рС. Розроблений сенсор апробовано при потенціометричному титруванні харчової добавки Е-917. Розроблено нову методику, придатну для аналізу харчових продуктів. Її можна застосовувати в заводських та клінічних лабораторіях.

Ключові слова: іонний асоціат, трийодидний сенсор, потенціометричне титрування.

Постановка наукової проблеми та її значення. Харчові добавки використовують для покращення стабільності терміну зберігання продуктів харчування, для збереження харчової цінності продуктів, а також під час виготовлення, обробки, упаковки та зберігання. Періодично з'являється інформація про те, що та чи інша добавка викликає алергію, ракові пухлини, розлад шлунка. Однак слід розуміти, що їх вплив залежить і від індивідуальності людського організму, і від кількості речовини. Для кожної харчової добавки є певна допустима добова доза вживання, перевищення якої веде до негативних наслідків. Більшість харчових добавок можна вважати повністю безпечними. Та із часом, відповідно до розвитку аналітичних методів і появи токсичних даних, державні нормативи на вміст харчових добавок можуть переглядатися [3; 5].

Мета роботи – дослідження та вивчення умов утворення й осадження іонних асоціатів (ІА) основних барвників, створення на їх основі потенціометричних сенсорів, а також нових аналітичних форм і методів потенціометричного визначення харчової добавки Е-917.

Матеріали й методи. Для виконання експерименту готували вихідний стандартний розчин I_3^- із концентрацією $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Для цього точну наважку йоду розчиняли в 0,25 моль/л розчину КІ. Кислотність середовища регулювали за допомогою універсального буферного розчину [2] із відповідним значенням рН, яке контролювали потенціометрично зі скляним електродом.

Потенціометричне вимірювання проводили на іонометрі І-160.М (похибка вимірювання $\pm 1,0$ мВ); як електрод порівняння використовували аргентумхлоридний електрод ЭВЛ-1МЗ при температурі 25,0 °С.

Для моделювання складу мембрани як матрицю використовували ПВХ; досліджено мембрани пластифіковані дибутилфталатом (ДФБ), діоктилфталатом (ДФО), динонілфталатом (ДФН), дибутилсебаценатом (ДСБ), трикрезилфосфатом (ТКФ).

ІА синтезовано за такою методикою: спочатку приготували $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчину акридинового оранжевого та трийодиду. Тоді по краплях, постійно перемішуючи, до розчину барвника додавали розчин трийодиду і суміш залишали за кімнатної температури до наступного дня для відстоювання. Осад, що випав, фільтрували та декілька разів промивали холодною дистильованою водою, після чого сушили при кімнатній температурі на повітрі протягом 48 год.

Пластифіковані полівінілхлоридні мембрани готували згідно з рекомендаціями [1] так: зважували 0,2 г ПВХ, відповідну кількість виділеного ІА (електродоактивної речовини – ЕАР), щоб концентрація становила 5–15 % загальної маси мембрани, а потім суміш ретельно перемішували для гомогенізації. Після цього вводили певну кількість пластифікатора, 0,8 мл розчинника пластифікатора (циклогексанону або тетрагідрофурану). Отриманий розчин переносили у форму (кільце діаметром 1,7 см), попередньо приклеєну до скляної пластини, і сушили на повітрі протягом двох – чотирьох діб. Ступінь гомогенізації мембран оцінювали за допомогою мікрофотографій, отриманих на металографічному мікроскопі «LEICAVMHTAUTO».

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Досліджено вплив природи пластифікатора на крутизну електродної функції, її лінійність та межу виявлення. Як пластифікатори ми використали трикрезилфосфат, дибутилсебаценат, діоктилфталат, динонілфталат, дибутилфталат. Найкращими пластифікаторами виявилися ТКФ та ДФО. Задовільні результати дають мембрани, пластифіковані ДФН, ДФБ, ДБС. Для мембран, пластифікованих ТКФ, ДФО, крутизна електродної функції майже досягає теоретичного значення Нернстівської функції для однозарядних іонів і становить 52–53 мВ/рС. Межа виявлення цих сенсорів – $n \cdot (10^{-5}, 10^{-6})$ моль/л. Для мембран, пластифікованих ДФБ та ДБС, межа виявлення становить $n \cdot 10^{-5}$ із кутом нахилу градувальної кривої 46–50 мВ/рС (табл. 1).

Таблиця 1

Вплив природи пластифікатора в ПВХ мембрані на електроаналітичні характеристики
трийодидних сенсорів

Вміст пластифікатора	Крутизна електродної функції, мВ/рС	Інтервал лінійності електродної функції, моль/л	Межа виявлення, моль/л
ТКФ, 45 %	53 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
ДОФ, 45 %	52 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
ДНФ, 45 %	46 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
ДБФ, 45 %	50 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
ДБС, 45 %	50 ± 1	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$

Установлено, що природа пластифікатора впливає на крутизну і певною мірою на межу виявлення трийодидних сенсорів, що важливо під час обрання оптимальних умов для досліджуваних сенсорів. Установлено, що нахил градувальних кривих зберігає постійне значення в широкому інтервалі рН 2–12.

Під час дослідження часу відгуку трийодидного сенсора виявлено, що потенціал установлюється за 2–3 с для розчинів із концентрацією трийодиду 10^{-4} – 10^{-1} моль/л і 4–6 с для розчинів із нижчою концентрацією трийодиду.

Установлено, що селективність майже не залежить від природи пластифікатора, який входить до складу мембрани трийодидних сенсорів. Для всіх досліджуваних мембран селективність приблизно однакова. Розроблені сенсори селективні до Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , тартат-, цитрат-, бензоат-, саліцилат-, оксалат-, фталат-іонів, глюкози, гліцину, гістидину, аспаригіну.

Розроблені потенціометричні сенсори було використано під час потенціометричного титрування харчової добавки Е-917. На аналітичних терезах зважували відповідну кількість харчової добавки. Наважку кількісно переносили в колбу на 50 мл, туди ж додавали 1–2 мл 0,2 моль/л КІ і 2–5 мл розведеної (1:4) сульфатної кислоти. Дистильованою водою доводили колбу до мітки. Занурювали мембранний трийодидний сенсор та електрод порівняння в досліджуваний розчин. Як титрант використовували $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину натрій тіосульфату, який поміщали в мікробюретку з ціною поділки 0,02 мл. Титрант додавали, постійно перемішуючи, порціями по 0,02 мл, а поблизу точки еквівалентності – по 0,01 мл. При встановленні постійного потенціалу (2–3 с) знімали покази іоніміра.

Як бачимо з рисунка 1, на кривих титрування спостерігається чітке фіксування точки еквівалентності, що дає можливість кількісно визначати харчову добавку Е-917.

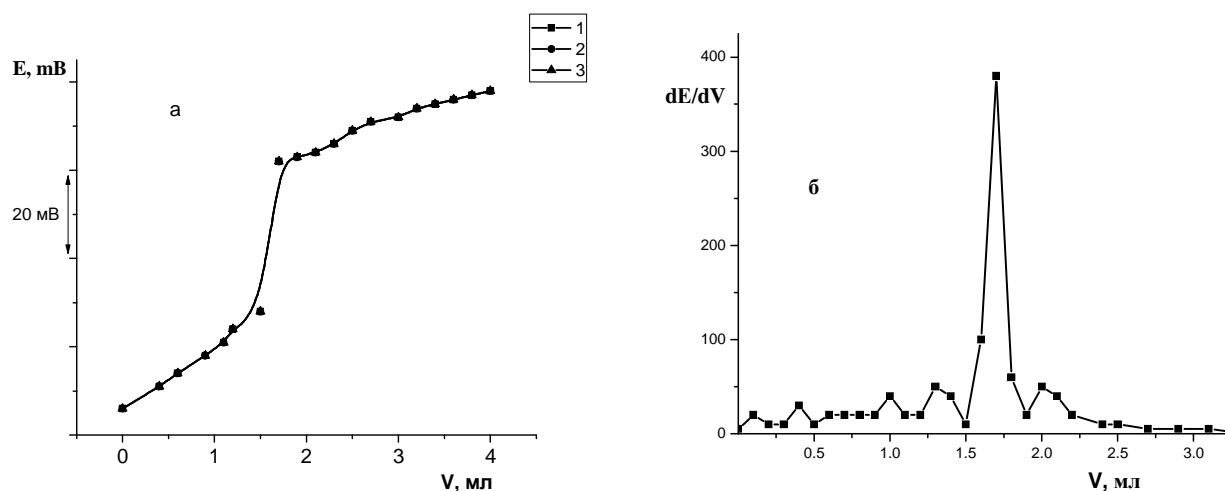


Рис. 1. Криві титрування харчової добавки Е-917 розчином $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: а) інтегральна крива титрування; 1, 2, 3 – паралельні титрування, б) диференційна крива титрування

Результати визначення подано в таблиці 2. Як порівняльну методику було обрано метод, який оснований на взаємодії КІО₃ з калій йодидом у кислому середовищі. Йод, що виділився, титрували розчином натрій тіосульфату ДСТУ № 4307:2004 [4].

Таблиця 2

Результати визначення харчової добавки Е-917 ($n = 5$; $P = 0,95$)

Назва, харчової добавки	Знайдено, мг							
	потенціометричне титрування					метод порівняння ДСТУ № 4307:2004		
	$\bar{X} \cdot 10^{-4} \%$	ΔX	S^2	F^*	t^*	$\bar{X} \cdot 10^{-4} \%$	ΔX	S^2
Е-917	36	0,8	0,4056	2,245	0,34	34	1,2	0,9112

Як бачимо з таблиці 2, що $F^*_{\text{tabl}} = 6,39 > F^*$; $t^*_{\text{tabl}} = 2,78 > t^*$, отже розроблена нами методика має задовільні метрологічні характеристики і дає можливість визначати харчову добавку Е-917.

Висновки й перспективи подальших досліджень. Досліджено вплив природи пластифікатора на основні електроаналітичні характеристики трийодидних сенсорів. Доведено експериментально, що природа пластифікатора, тобто його полярність, впливає на крутизну та межу виявлення трийодидних сенсорів. Розроблені мембранні трийодидні сенсори використовували як індикаторні при потенціометричному титруванні харчової добавки Е-917.

Джерела та література

1. Камман К. Работа с ионоселективными электродами : пер. с нем. / К. Камман. – М. : Мир, 1980. – 283 с.
2. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : Химия, 1989. – 447 с.
3. Сарафанова Л. А. Пищевые добавки : энциклопедия / Л. А. Сарафанова. – М. : Гиорд, 2004. – С. 283 с.
4. Сіль йодована. Технічні умови: ДСТУ № 4307:2004; надано чинності 2005-01-07. – К. : Держспожив-стандарт України, 2005. – 24 с. – (Національний стандарт України).
5. Петрухина А. Из чего мы состоим? Из того, что мы едим... / А. Петрухина // Наука и жизнь – 2009. – № 1. – С. 26–29.

Кормош Жолт, Савчук Татьяна, Корольчук Светлана, Базель Ярослав. Сенсор для определения пищевой добавки Е-917. Исследовано условия образования и свойства ионных ассоциатов трийодида с красителем. Установлены состав и свойства ионного ассоциата, изготовлены сенсоры разного состава. Создан пластифицированный трийодидный сенсор, где в качестве электродоактивного вещества использовали ионный ассоциат акридинового оранжевого трийодида. Рабочий интервал рН трийодидного сенсора составляет рН 2–12. Интервал линейности электродной функции составляет $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, крутизна – 53 мВ/рС. Разработанный сенсор апробирован при потенциометрическом титровании пищевой добавки Е-917. Разработана новая методика, которая пригодна для анализа пищевых продуктов и может использоваться в заводских и клинических лабораториях.

Ключевые слова: ионный асоциат, трийодидный сенсор, потенциометрическое титрование.

Kormosh Zholt, Savchuk Tatiana, Korolchuk Svitlana, Bazel Yaroslav. Sensor for the Food Addition E-917 Determination. A comprehensive study of the conditions of formation and properties of the ion associat of triiodide-ion and dyes. Laboratory samples of platicized membrane potentiometric sensors were developed for the determination was variousus food addition. The triiodide selective electrodes with a PVC membrane containing ionic associates of akridinoviyy orange triiodide as electrode-active substance were developed. The pH working range triiodide sensor is a 2–12. The linearity ranges of triiodide sensor function are $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l, the sensor function slopes are 53 mV/pC. The efficiency of the use of sensor for food addition determination was shown by potentiometric titration methods. New method of potentiometric determination suitable for the analysis of food stuffs was developed. The developed method is suitable for use in factory and clinical laboratories.

Key words: ionic associates, triiodide sensor, potentiometric titration.

Східноєвропейський національний університет
імені Лесі Українки
Ужгородський національний університет

Стаття надійшла до редколегії
20.01.2013 р.